

Modificación de la química superficial de los materiales carbonosos. Un aspecto clave para mejorar sus aplicaciones.

Tailoring the surface chemistry of carbon materials. A key to improve their applications.

Carolina González-Gaitán, Ramiro Ruiz-Rosas, Emilia Morallón, Diego Cazorla-Amorós

Instituto Universitario de Materiales de Alicante, Apartado 99, 03080, Alicante, España

ABSTRACT

The modification of the surface chemistry of carbon materials makes possible to tune their properties, what is in many cases necessary to enhance their performance in different applications. A large number of covalent and non-covalent functionalization techniques have been developed in the last decades for this purpose, providing a toolset to achieve effective tailoring of surface functionalities. Depending on the employed procedure, these techniques can be regarded as chemical or electrochemical, being the electrochemical more selective to a specific heteroatom or functional group. This review contains an introduction to the surface chemistry of carbon materials as well as a classification and a brief explanation of the most commonly used techniques for its modification.

RESUMEN

La modificación de la química superficial en los materiales carbonosos posibilita la adaptación de sus propiedades con objeto de mejorar su rendimiento en diferentes aplicaciones. En los últimos años se han desarrollado un gran número de técnicas de funcionalización covalente y no-covalente que permiten una modificación selectiva de la química superficial de los materiales carbonosos. Estas técnicas pueden ser catalogadas como métodos químicos o métodos electroquímicos, siendo los últimos más selectivos hacia un heteroátomo o grupo funcional determinado. En esta revisión se muestra una introducción a la química superficial en los materiales carbonosos así como una clasificación y una breve explicación de las técnicas comúnmente empleadas para su modificación.

1. INTRODUCCIÓN

La química superficial de los materiales carbonosos juega un papel determinante en sus propiedades físico-químicas. Dicha química está definida en gran medida por la presencia de distintos heteroátomos formando diferentes funcionalidades en su superficie. En los materiales carbonosos, los heteroátomos más frecuentemente encontrados son oxígeno y nitrógeno, aunque también pueden existir fósforo, azufre, boro, entre otros. La presencia de estos heteroátomos puede darse naturalmente en la superficie del material carbonoso, aunque también puede ser generada durante su preparación o por tratamientos posteriores. La existencia de diversas funcionalidades modifica la reactividad de los materiales, su estabilidad física y química, estructura y, por consiguiente, las aplicaciones para las cuales

pueden ser usados.

La formación de los diferentes grupos funcionales está determinada por la reactividad de los materiales carbonosos. Este aspecto ha sido objeto de discusión desde hace décadas. En aquellos donde predomina el enlace sp^2 y cuya unidad fundamental es el grafeno, se considera que existen diferencias marcadas entre la reactividad de átomos de carbono con enlaces covalentes carbono-carbono ubicados dentro de la lámina de grafeno, es decir, los sitios del plano basal, y la de los que se encuentran en los bordes de la lámina grafénica, del tipo zig-zag o tipo silla de montar (Figura 1) [1,2]. Todavía existe cierta controversia sobre la naturaleza de los sitios activos, aunque estudios recientes confirman que los sitios tipo carbino de los bordes del plano basal en posiciones tipo silla de montar y los sitios carbeno en posiciones zig-zag son aquellos de mayor reactividad [3]. Estos átomos de carbono están en un estado de valencia insaturado y son más reactivos que los emplazados en el plano basal.

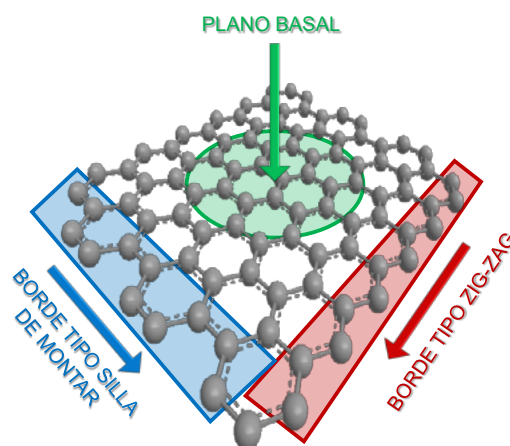


Figura 1 Plano basal y sitios borde en una lámina de grafeno

Figure 1 Basal plane and edge-sites in a graphene layer

No obstante, el plano basal no es inactivo. Posee una alta densidad electrónica π , con gran número de electrones deslocalizados, lo que incrementa el potencial de adsorción del grafeno, permite la funcionalización no-covalente y da cierta basicidad a la superficie del material carbonoso [4] maximum uptakes were found on oxidized carbon surfaces at solution pH near the adsorbate's point of zero charge (pHPZC. Otro ejemplo de su reactividad es la posibilidad de formar grupos epóxido en el plano basal por el *spillover* del dióxigeno adsorbido en sitios tipo carbino de los sitios del borde, lo que explica

la funcionalización en las paredes de los nanotubos de carbono. La tensión inducida en los enlaces C-C por la curvatura de las láminas grafénicas también puede afectar en gran medida a la reactividad del plano basal, especialmente en los nanotubos de carbono [5]. Este tipo de curvatura puede aparecer en el grafeno por la presencia de pentágonos o heptágonos en la red hexagonal, que llevan a una alteración de la curvatura en el plano basal, y cuyos átomos de carbono constituyen sitios de elevada reactividad.

2. MÉTODOS DE MODIFICACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS

Existen diversos métodos de modificación de materiales carbonosos. En la Figura 2 se presenta un breve esquema de las técnicas más frecuentemente empleadas para la funcionalización de materiales carbonosos.

2.1. Funcionalización química de materiales carbonosos

2.1.1. Métodos de funcionalización no covalente

La funcionalización no covalente es una alternativa de modificación que permite preservar la conjugación π de los materiales carbonosos nanoestructurados, lo cual es un requerimiento de numerosas aplicaciones [6,7]. Para este tipo de funcionalización se emplean polímeros, surfactantes, enzimas, proteínas y moléculas con grupos amino en su estructura. Las interacciones entre la molécula y la superficie del material carbonoso se dan entre el sistema π de su estructura y ligandos que contienen hidrógeno, cationes, y aniones o electrones π en la estructura de la molécula, lo que lleva a implicaciones energéticas y geométricas favorables que permiten anclar

funcionalidades de manera duradera [7].

La fortaleza de la funcionalización no covalente está dada por la combinación de distintos efectos: electrostáticos, dispersivos, inductivos, y fuerzas de repulsión; y está basada en gran medida en el sistema de electrones π deslocalizados en la estructura del material carbonoso. Consecuentemente, esta funcionalización es muy adecuada para materiales con una estructura ordenada y con una gran superficie aromática expuesta, como los nanotubos de carbono y el grafeno [8]. Además de preservar sus propiedades, la funcionalización no covalente facilita su procesabilidad, permitiendo preparar tintas y suspensiones de los mismos de elevada concentración, incluso empleando agua como disolvente. En el caso de materiales porosos existen algunos ejemplos del uso de métodos de funcionalización no covalente [9], pero en este tipo de materiales la adsorción de moléculas grandes conlleva el bloqueo de la porosidad, lo que impone una severa limitación al uso de esta funcionalización.

2.1.2. Métodos de funcionalización covalente

La funcionalización covalente por medio de métodos químicos ha sido ampliamente utilizada para la modificación de las propiedades de los materiales carbonosos por la adición de heteroátomos o moléculas al mismo. La incorporación de grupos funcionales de oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo [10–13] carbon nanotubes, and graphene have enriched the family of carbon allotropes over the last few decades. Synthetic carbon allotropes (SCAs) ofrece un mayor rendimiento que el anclaje de otras moléculas de carácter orgánico y mayor tamaño, en las que los rendimientos del proceso son generalmente bajos.

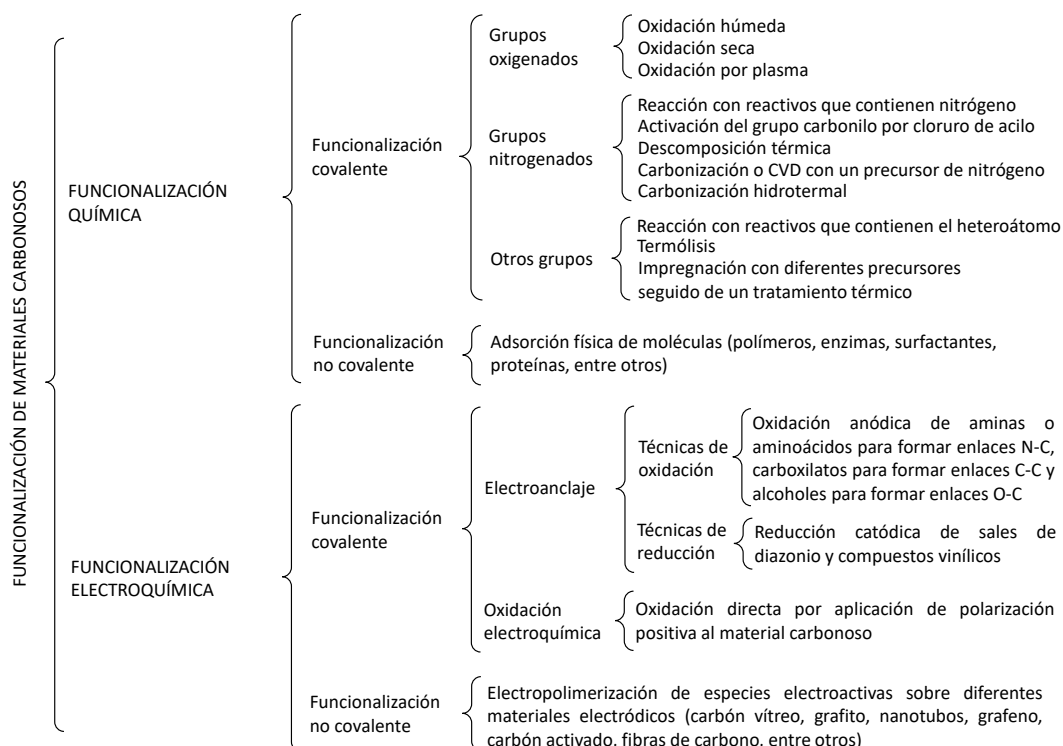


Figura 2 Esquema de las técnicas para la funcionalización de materiales carbonosos

Figure 2 Scheme of the techniques for the functionalization of carbon materials

Dichos heteroátomos pueden actuar como sitios activos o como promotores de actividad en un catalizador, pueden proporcionar pseudocapacidad para almacenamiento de energía eléctrica, pueden incrementar la hidrofiliidad y modificar la carga y polaridad de la superficie, pueden ser puntos de anclaje para subsiguientes funcionalizaciones o pueden mejorar la resistencia a la oxidación del material.

2.1.3. Funcionalización con grupos oxigenados

Los grupos funcionales oxigenados son inherentes a cualquier superficie carbonosa expuesta a la atmósfera. Tradicionalmente, los grupos superficiales oxigenados (SOGs, por sus siglas en inglés) son clasificados en dos familias dependiendo la naturaleza ácida o ligeramente básica (o neutra) de los mismos [14–16]. En esta clasificación, los ácidos carboxílicos, anhídridos y lactonas corresponden a grupos ácidos, mientras que los fenoles, quinonas, carbonilos y éteres son considerados grupos ligeramente básicos. En la Figura 3 se presenta un esquema de una lámina de grafeno con los grupos superficiales oxigenados más frecuentes, además se incluyen sitios activos, como radicales en borde o centro de lámina o enlaces tipo carbino en borde de lámina, que son también de notable importancia cuando se analiza la química superficial de los materiales carbonosos [17].

Existen dos rutas tradicionales para la generación de SOGs [10,18] a brief analysis of the surface groups and the available techniques for characterization is reported. Activated carbons is developed for a large number of highly specialized applications, both as structural and functional materials. The surface functional groups determine the self-organization, the chemical stability, and the reactivity in adsorptive

and catalytic processes. Knowledge of the surface chemistry of carbon materials is of paramount importance as the physicochemical properties of carbons are strongly influenced by the presence of chemical species on the surface, and hence many of their applications are conditioned by their chemical characteristics. The chapter also discusses the effect of surface functionality on the electrosorption of ions for energy storage, its impact on the electrical double layer properties, and the capacity for energy storage.”, “author”: [{ “dropping-particle”: “”, “family”: “Bandosz”, “given”: “T.J.”, “non-dropping-particle”: “”, “parse-names”: false, “suffix”: “” }, { “dropping-particle”: “”, “family”: “Ania”, “given”: “C.O.”, “non-dropping-particle”: “”, “parse-names”: false, “suffix”: “” }], “chapter-number”: “4”, “collection-title”: “Interface Science and Technology”, “container-title”: “Interface Science and Technology”, “id”: “ITEM-1”, “issued”: { “date-parts”: [[“2006”]] }, “page”: “159-229”, “publisher”: “Elsevier”, “title”: “Surface chemistry of activated carbons and its characterization”, “type”: “chapter”, “volume”: “7” }, “uris”: [“http://www.mendeley.com/documents/?uuid=c361266c-f951-4c52-8769-b06273eba7a5”] }, { “id”: “ITEM-2”, “itemData”: { “DOI”: “10.1021/ar300116q”, “ISSN”: “1520-4898”, “PMID”: “22946482”, “abstract”: “The fullerenes, carbon nanotubes, and graphene have enriched the family of carbon allotropes over the last few decades. Synthetic carbon allotropes (SCAs: i) la oxidación húmeda, donde el material carbonoso se pone en contacto con una disolución de un agente oxidante, y ii) oxidación seca, donde la superficie del material carbonoso se expone a un gas oxidante, usualmente aire, a temperaturas moderadas. La oxidación por plasma es otro método disponible para este propósito, sin embargo su uso es menos frecuente.

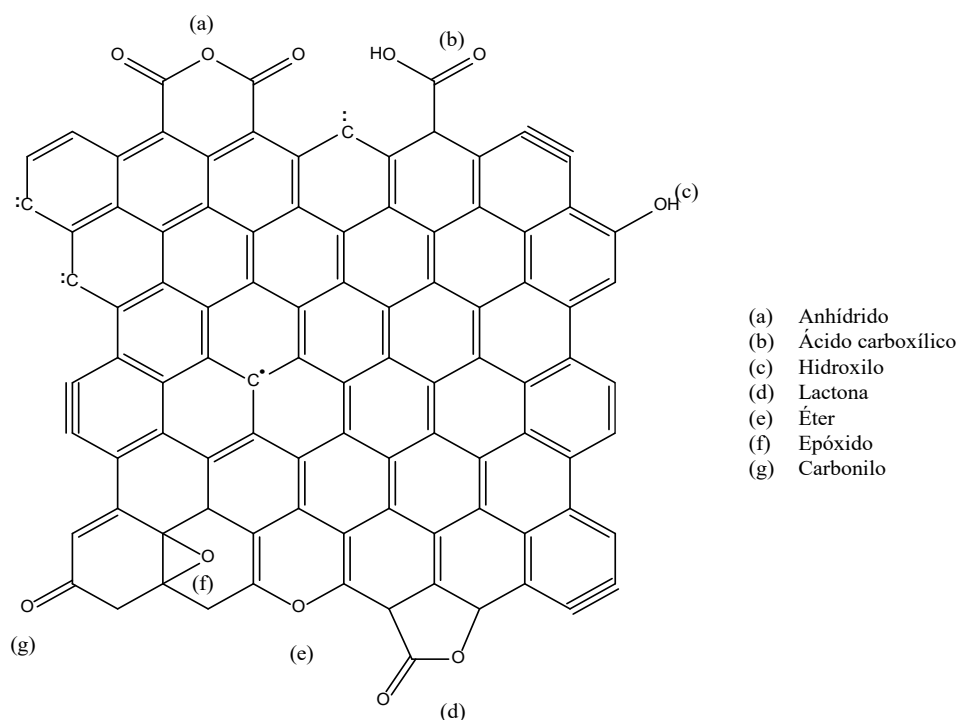


Figura 3 Sitios activos y grupos funcionales oxigenados más frecuentes en la superficie del material carbonoso

Figure 3 Active sites and the most frequent oxygen functionalities found on carbon surface

La ruta de oxidación húmeda se usa preferentemente para la formación de grupos ácidos, mientras que la oxidación en aire genera mayores cantidades de grupos básicos o neutros. De cualquier manera, la selectividad de estos métodos es baja. Los SOGs descomponen en diferentes intervalos de temperatura [19] por lo que se pueden emplear tratamientos térmicos subsecuentes en atmósferas inerte o reductora para modular en algún grado la naturaleza de los SOGs [19].

2.1.4. Funcionalización con grupos nitrogenados

El nitrógeno es otro de los heteroátomos que se encuentra más frecuentemente en la superficie de los materiales carbonosos. En general, el nitrógeno puede encontrarse enlazado a uno (grupo amino) o dos (grupos piridínicos y pirrólicos) átomos de carbono y pueden también sustituir un átomo de carbono en posición valle del borde de lámina o del centro de la lámina grafénica (nitrógeno cuaternario) [20]. La posición del heteroátomo de nitrógeno en la lámina grafénica rige las propiedades de esos grupos y puede producir cambios estructurales locales en ésta. También existen grupos funcionales nitrogenados que involucran funcionalidades oxigenadas (i.e. grupos piridonas). En la Figura 4 se presentan los diferentes grupos funcionales nitrogenados que se pueden generar en la superficie de los materiales carbonosos.

Estas funcionalidades modifican propiedades fisicoquímicas de los materiales carbonosos como la basicidad de la superficie, su hidrofiliidad, su reactividad química, su estabilidad electroquímica o su conductividad eléctrica, entre otras.

Las funcionalidades nitrogenadas pueden generarse en la superficie de los materiales carbonosos mediante el uso de diversos métodos [11,15,21] in particular, activated carbons. The main part is devoted to surface oxides with emphasis on the chemical methods used in the assessment and identification of surface functional groups. Their formation under mild conditions and the influence of water vapor and

metal catalysts on the reaction with air (uncaging) of carbons:

- Reacción con reactivos que contienen nitrógeno, ya sea en fase gas o fase líquida, habitualmente amoníaco, urea o NO
- Conversión de los grupos funcionales carboxilos en grupos amida por activación del grupo carboxilo con cloruro de acilo
- Descomposición térmica de un precursor o polímero (melamina, poliacrilonitrilo, polipirrol, polianilina, etc.) que contiene nitrógeno en presencia de un material carbonoso
- Carbonización o depósito químico en fase vapor usando precursores que contengan nitrógeno, y en algunos casos seguido de una activación química o física para el desarrollo de porosidad
- Carbonización hidrotermal de precursores biomásicos con contenido en nitrógeno

La temperatura es un parámetro crítico en la selectividad de la reacción. En general, el tratamiento a alta temperatura promueve la formación de nitrógeno cuaternario, piridinas y pirroles, y la descomposición de especies menos estables como las lactamas, aminas e iminas.

Una de las formas de generar grupos nitrogenados mediante funcionalización covalente es el empleo de reacciones de química orgánica [21](ii). El uso de condiciones de síntesis por lo general más suaves permite un mayor control sobre la modificación de la estructura porosa y del orden estructural del material de partida. Un ejemplo de este tipo de funcionalización es el realizado sobre carbón activado empleando reacciones de amidación con una posterior transposición de Hofmann. En dicho estudio se realizó una oxidación previa del material con ácido nítrico para introducir grupos oxigenados. Estos grupos fueron transformados en cloruro de acilo y mediante una reacción posterior con nitrato de amonio se generaron grupos amida.

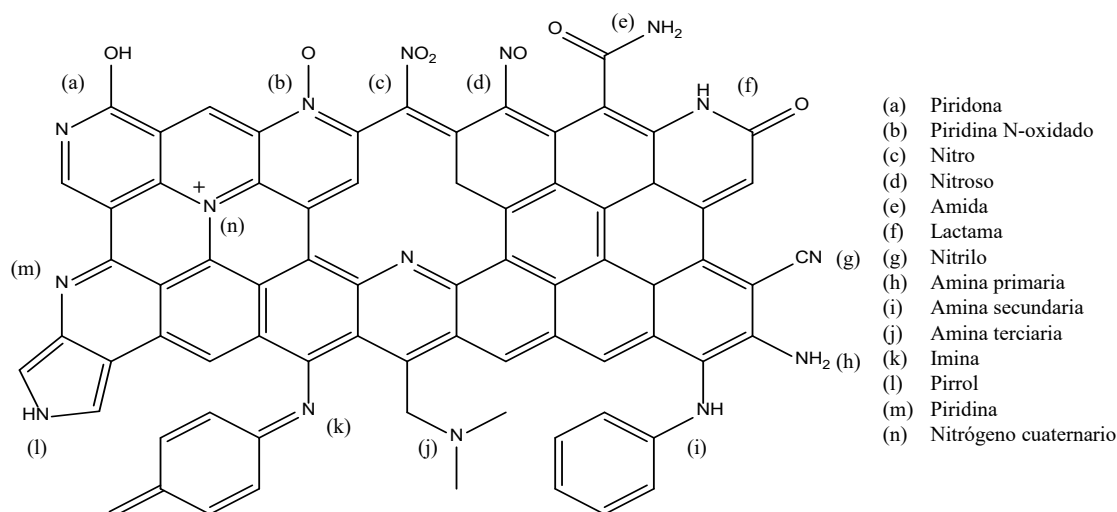


Figura 4 Grupos funcionales nitrogenados encontrados en la superficie del material carbonoso

Figure 4 Nitrogen functionalities found on carbon surface

Esta reacción puede producir de forma paralela compuestos cíclicos como piridinas, mediante reacciones como las mostradas en la Figura 5a, o las amidas pueden ser convertidas en aminas mediante la transposición de Hofmann. Si se usa un carbón activado sin oxidación previa, se introducen también amidas, aminas y compuestos nitrogenados cíclicos, como puede apreciarse en el espectro XPS de la Figura 5b, con la ventaja de no modificar la estructura porosa original [22]. Este es un método de modificación que permitió obtener diferentes grupos funcionales en la superficie del material y así determinar la influencia de los distintos grupos nitrogenados para la aplicación de almacenamiento de energía en supercondensadores [21](ii).

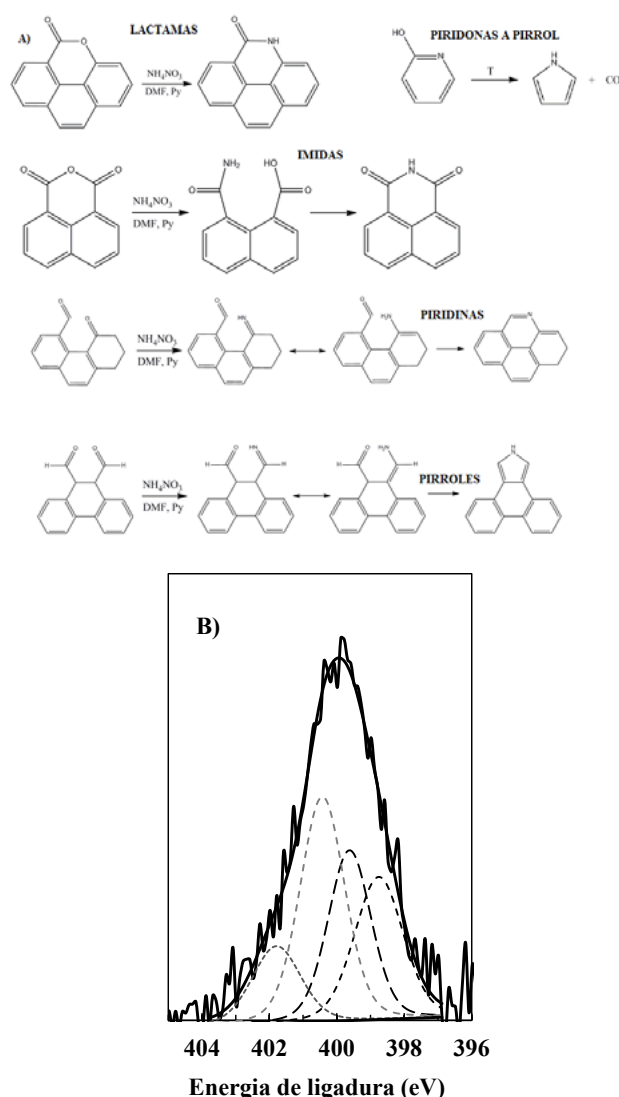


Figura 5 (a) Esquema de reacciones para la obtención de grupos funcionales nitrogenados cíclicos en la superficie de un carbón activado mediante reacciones de química orgánica, y la transformación de piridonas a pirroles durante un tratamiento térmico posterior. (b) Región N1s del espectro XPS de un carbón activado nitrogenado mediante la ruta propuesta en [21] (ii) donde se aprecia la presencia de hasta 4 grupos nitrogenados diferenciables.

Figure 5 a) Scheme of reaction for the generation of cyclic nitrogen functional groups in the surface of an activated carbon by organic reactions and the transformation from pyridones to pyrroles during a post heat treatment. b) N1s XPS spectrum of a nitrogen doped activated carbon using the proposed route in [21](ii) where there are 4 different nitrogen groups.

2.1.5. Funcionalización con otros heteroátomos

La funcionalización de materiales carbonosos con otros grupos funcionales ha sido estudiada en menor medida, encontrándose ejemplos de funcionalización con azufre, fósforo, boro, entre otros.

El azufre puede encontrarse de forma natural en el carbón mineral, sin embargo la mayor parte no está enlazada químicamente a la superficie del material carbonoso y se encuentra como materia inorgánica. No obstante, pueden existir diferentes tipos de funcionalidades de azufre en los materiales carbonosos que se clasifican, según el número de átomos de carbono enlazados a los átomos de azufre, en sulfuros o sulfóxidos (dos átomos de carbono, siendo los más frecuentes) y en tioles o tioquinonas (un átomo de carbono). En general, la presencia del azufre proporciona una mayor estabilidad química, y funcionan como centro catalítico en diversas reacciones [23]. En cuanto a las vías para generar grupos funcionales de azufre lo más habitual es emplear técnicas de post-modificación [12]. Por ejemplo, se han realizado estudios de funcionalización de carbones activados con azufre por reacción con reactivos que contengan azufre como H_2S , CS_2 o SO_2 [18].

El fósforo es otro heteroátomo que puede encontrarse en forma de grupos funcionales en la superficie de los materiales carbonosos. Los grupos funcionales de fósforo pueden anclarse directamente al material carbonoso formando enlaces C-P o por medio de átomos de oxígeno formando enlaces C-O-P. Se encuentra presente en forma de fosfinas, fosfonatos, fosfatos y polifosfatos [24] the positive influence of phosphorus functionalities on the overall electrochemical stability of carbon materials has been demonstrated under different conditions. We show that the extent and selectivity of electrooxidation in P-containing carbons are completely different to those observed in conventional carbons without P. The electro-oxidation of P-containing carbons involves the active participation of phosphorus surface groups, which are gradually transformed at high potentials from less-to more-oxidized species to slow down the introduction of oxygen groups on the carbon surface (oxidation). El dopado de éstos con fósforo se ha estudiado con detalle para inhibir la reacción C-O₂ [25] debido a su capacidad de reducir la velocidad de oxidación, y de servir como agente retardante de llama. Además de su efecto inhibidor de la oxidación, los grupos funcionales de fósforo modifican la acidez, las propiedades electroquímicas y la reactividad de los materiales carbonosos [24] the positive influence of phosphorus functionalities on the overall electrochemical stability of carbon materials has been demonstrated under different conditions. We show that the extent and selectivity of electrooxidation in P-containing carbons are completely different to those observed in conventional carbons without P. The electro-oxidation of P-containing carbons involves the active participation of phosphorus surface groups, which are gradually transformed at high potentials from less-to more-oxidized species to

slow down the introduction of oxygen groups on the carbon surface (oxidation. El dopado de éstos con fósforo se ha estudiado con detalle para inhibir la reacción C-O₂ [25] debido a su capacidad de reducir la velocidad de oxidación, y de servir como agente retardante de llama. Además de su efecto inhibidor de la oxidación, los grupos funcionales de fósforo modifican la acidez, las propiedades electroquímicas y la reactividad de los materiales carbonosos [24] the positive influence of phosphorus functionalities on the overall electrochemical stability of carbon materials has been demonstrated under different conditions. We show that the extent and selectivity of electrooxidation in P-containing carbons are completely different to those observed in conventional carbons without P. The electro-oxidation of P-containing carbons involves the active participation of phosphorus surface groups, which are gradually transformed at high potentials from less-to more-oxidized species to slow down the introduction of oxygen groups on the carbon surface (oxidation. El método más frecuente para la funcionalización con fósforo es la activación con ácido fosfórico de un precursor de material carbonoso. La reacción del material de partida con oxoácidos de fósforo genera una estructura porosa altamente desarrollada gracias a la formación de puentes fosfato y polifosfato en la matriz carbonosa [26]. Otro método efectivo para anclar átomos de fósforo en la superficie del material carbonoso es la impregnación con compuestos organofosforados, H₃PO₄, POCl₃, fosfatos ácidos o fosfatos metálicos, seguida de un tratamiento térmico a temperaturas moderadas [27].

En el caso de la funcionalización con boro, esta produce una modificación importante en las propiedades electrónicas del material carbonoso, incluso cuando se introduce una cantidad muy pequeña, sin causar notables cambios estructurales. Es un elemento dopante tipo *p* con actividad electrocatalítica cuando se inserta en nanotubos de carbono y grafeno [28]. Las especies de boro también han sido usadas para proteger los materiales compuestos de carbón a la oxidación y para mejorar la fisisorción del hidrógeno.

2.2. Funcionalización electroquímica de materiales carbonosos

El uso de técnicas electroquímicas presenta diversas ventajas comparadas con las rutas químicas tradicionales. Los procedimientos son sencillos de aplicar y controlar, pudiendo ser inmediatamente interrumpidos, pueden realizarse a temperatura ambiente, presión atmosférica y usando volúmenes y cantidades de reactivos muy pequeñas, las condiciones de reacción pueden ser reproducidas con gran precisión, y los métodos son altamente sensibles y selectivos [29].

2.2.1. Funcionalización no covalente

Las técnicas electroquímicas permiten crecer controladamente películas delgadas de un polímero sobre la superficie del material carbonoso. Estas síntesis se llevan a cabo en electrolitos donde se añaden los monómeros necesarios para la síntesis.

El polímero se forma habitualmente mediante la formación de radicales del monómero presente en disolución, frecuentemente mediante la oxidación electroquímica del mismo formando un radical-catión, sobre la superficie del electrodo. Estos radicales inician la nucleación y crecimiento del polímero, el cual puede interaccionar con la superficie del electrodo, formando una película que lo recubre. Las películas poliméricas así formadas suelen interaccionar con el material carbonoso mediante funcionalización no covalente, aunque no se puede descartar que ocurra el anclaje de monómeros directamente a la superficie del material carbonoso o a través de funcionalidades ya existentes [30] "ISSN" : "00134686", "abstract" : "Polyaniline/porous carbon composite electrodes were prepared by chemical polymerisation and characterized in terms of porosity and performance as electrochemical capacitors. To obtain the composite electrodes two methods were used. The first method consisted of mixing, directly, the activated carbon with chemically polymerised polyaniline. The second one consisted of mixing the activated carbon with aniline and subsequent chemical polymerisation. Additionally, the second process was carried out with the porous carbon previously thermally treated in N₂ up to 900°C in order to remove surface oxygen groups. Changes in porosity with the polyaniline addition were analysed. It has been proved that the method used strongly affects the porous structure. Dealing with the electrochemical performance, polyaniline and carbon mechanically mixed seem to work independently, being the composite behaviour a combination of the corresponding performance of both materials separately. The composites prepared by the second method (polymerisation over carbon).

Un ejemplo bien conocido de este tipo de funcionalización es el depósito de películas de polianilina (PANI). Éstas han sido depositadas por ejemplo sobre la superficie de carbones activados y fibras de carbón activadas por medio de métodos químicos y electroquímicos, obteniéndose materiales con mayor capacidad en medio acuoso que el material original cuando son caracterizados como electrodos de supercondensadores [31]. Por ejemplo, y en función de las condiciones empleadas, es posible crecer una película delgada de PANI sobre la microporosidad de las fibras, que permite una fuerte interacción entre la PANI y la superficie del material carbonoso, evitando que ésta se desorba o se degrade cuando el electrodo es cargado y descargado de forma cíclica. La Figura 6 ilustra cómo el depósito de la película de PANI no obstruye la porosidad de la fibra, consistiendo en una delgada película de 0.5 nm de grosor aprox. [32], mientras que la técnica de XPS permite detectar la presencia de la diamina característica de la PANI en la fibra dopada. La formación de estas películas reduce los problemas generados por el cambio de volumen de los polímeros cuando se someten a ciclos continuos de carga-descarga [31,32].

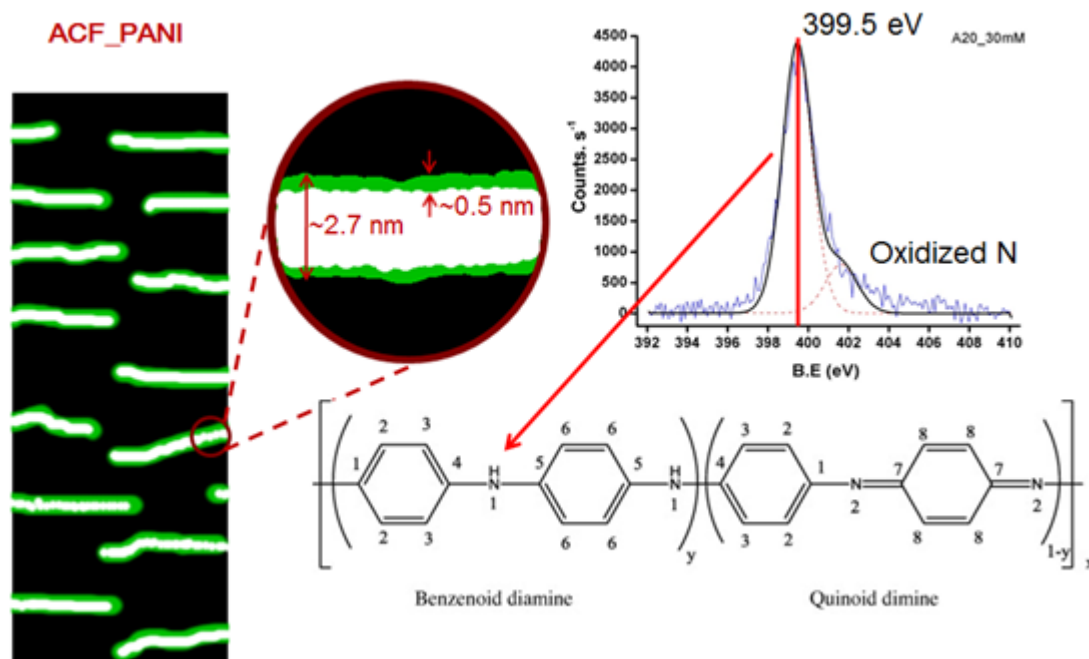


Figura 6 Esquema de las dimensiones de la película de PANI depositada en una fibra de carbón activada (ACF_PANI). La región N1s del espectro confirmó la presencia grupos nitrogenados tipo amina correspondiente al puente de la molécula de PANI en el interior de los poros de ACF_PANI.

Figure 6 Scheme of the dimensions of the deposited PANI film on the activated carbon fiber (ACF_PANI). N1s XPS spectra confirmed the presence of amine type nitrogen groups, attributed to the amino bridge in the PANI molecule inside the porosity of the ACF_PANI.

Otro ejemplo lo constituye la funcionalización de un *Zeolite Templated Carbon* o ZTC – material carbonoso obtenido por nanomoldeo empleando zeolita Y como plantilla – con películas delgadas de polímeros formados de los ácidos 2- y 4- aminobenzoico (2- y 4-ABA), el cual se ha realizado empleando técnicas potenciostáticas. Este material se caracteriza por una muy elevada área específica y un tamaño de poro ordenado, pero también por una elevada reactividad que lo hace especialmente proclive a ser dañado cuando se intenta su funcionalización. En este caso, el crecimiento de las películas delgadas sobre la porosidad del material se consiguió empleando potenciales de oxidación suaves, lo que permitió preservar sus propiedades texturales y la estructura del material inicial, y además mejoró su resistencia a la electrooxidación. Esta película es también útil al proporcionar posibles puntos de anclaje de nuevas moléculas y, además, induce pseudocapacidad en el material para su aplicación en supercondensadores (Figura 7a) [33]. En la Figura 6b se muestra la velocidad de desorción de HCN durante un experimento de desorción a temperatura programada llevado a cabo sobre el ZTC funcionalizado con ácidos aminobenzoicos, en donde se ve claramente una desorción a elevada temperatura, correspondiente a la descomposición térmica de los grupos amina e imina existentes en el polímero formado en la superficie del material carbonoso. Este ejemplo ilustra cómo las técnicas electroquímicas son lo suficientemente precisas y selectivas para conseguir el depósito de una capa polimérica delgada sin cambiar la naturaleza del material carbonoso.

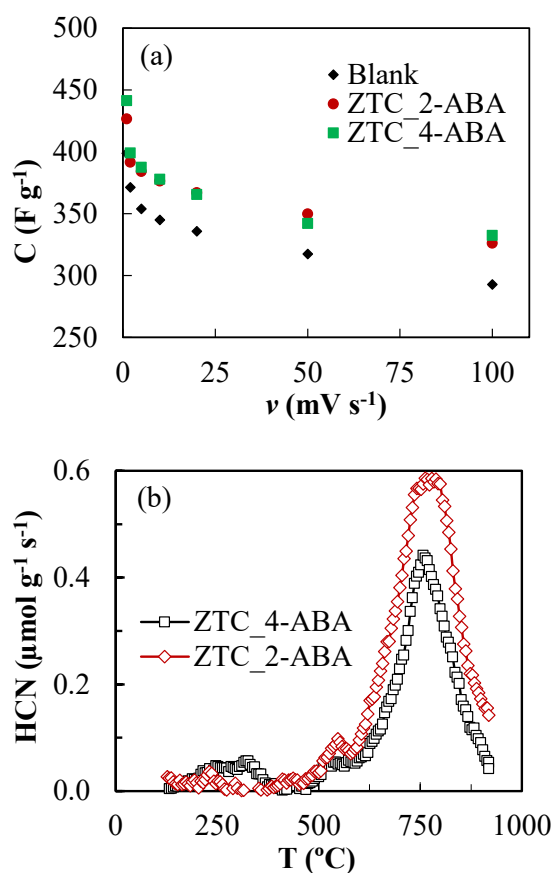


Figura 7 (a) Retención de capacidad a distintas velocidades de barrido para el ZTC funcionalizado con 2- y 4-ABA. (b) Perfil de desorción de HCN de los experimentos a temperatura programada.

Figure 7 (a) Rate performance of functionalized ZTC with 2- and 4-ABA. (b) HCN desorption profile from temperature programmed desorption experiments.

2.2.2. Funcionalización covalente

Es posible emplear un tratamiento electroquímico para funcionalizar un material carbonoso formando enlaces covalentes entre la superficie del mismo y una molécula disuelta, un ion del electrolito o incluso moléculas del disolvente [34]. Esta estrategia permite incorporar una gran variedad de grupos funcionales o incluso moléculas orgánicas de elevado tamaño a la estructura del material carbonoso [35] which involves simple reagents and does not require the isolation and purification of the diazonium salt, enabled the grafting of covalently bounded layers which exhibited properties very similar to those of layers obtained by the classical derivatization method involving isolated diazonium salt dissolved in acetonitrile or aqueous acid solution. Cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy carried out in aqueous solutions containing electroactive redox probe molecules such as Fe(CN). La funcionalización covalente en materiales carbonosos nanoestructurados está gobernada por la presencia de sitios de elevada reactividad, como los descritos con anterioridad. La funcionalización covalente puede obtenerse empleando técnicas de reducción o de oxidación. La primera está referida al uso de polarización negativa del electrodo, destacando en este enfoque la técnica de electroanclaje mediante reducción de sales de diazonio y compuestos vinílicos, entre otros [34]. La segunda alternativa son las técnicas oxidativas, en condiciones similares a las empleadas para la funcionalización no covalente con polímeros, y que permite anclar grupos funcionales y moléculas como aminas, carboxilatos y alcoholes, ya sea por generación de especies radicales de las mismas que atacan los sitios reactivos del material carbonoso, o por adsorción de la molécula seguida por formación del enlace covalente [34].

El ejemplo más simple y representativo de esta ruta de funcionalización es la generación electroquímica de grupos funcionales oxigenados. Esta se entiende como la generación de SOGs en la superficie del electrodo cuando se aplica una polarización positiva al mismo. Este tipo de funcionalización es posible empleando técnicas potenciostáticas y potenciodinámicas [36]. La electrooxidación de la superficie de un material carbonoso puede darse por dos mecanismos: (i) la oxidación directa en la que una polarización directa del material da paso a la formación de grupos tipo fenol y oxidación a quinonas y subsecuentemente formación de carboxilos por la oxidación de especies tipo CO, y (ii) la oxidación indirecta, que ocurre por la formación de agentes oxidantes sobre electrodos de óxidos metálicos usados como soporte del material carbonoso. La naturaleza de estas especies es diferente y depende del electrolito y electrodo empleados.

Un ejemplo ilustrativo de este caso es la electrooxidación de ZTC. Ésta se ha estudiado por medio de técnicas galvanostáticas empleando diferentes electrolitos, NaCl, NaOH y H_2SO_4 . En la Figura 8 se presenta las curvas de polarización obtenidas a baja, media y alta corriente. Cuando

se aplica una corriente positiva baja, el potencial empieza a incrementarse desde el valor de equilibrio hasta el valor del potencial a circuito abierto. El potencial del electrodo durante los experimentos galvanostáticos es menor que el observado en la ausencia del material carbonoso, lo que muestra que la superficie del material actúa como electrodo. El potencial del electrodo incrementa con el tiempo hasta que el valor alcanza un valor constante muy cercano al obtenido en ausencia del material carbonoso. Una mayor corriente aplicada conlleva a un incremento más rápido del potencial del electrodo.

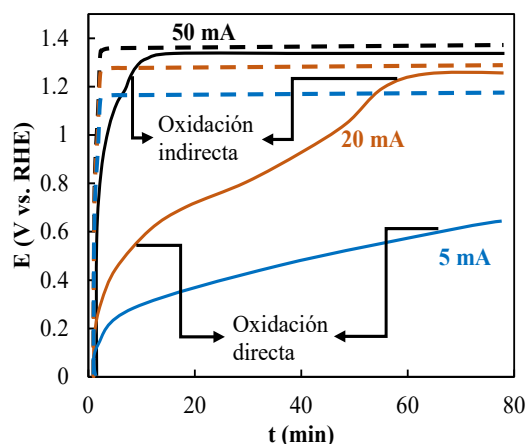


Figura 8 Ejemplos de curvas de polarización obtenidas para in electrodo con (línea continua) y sin material carbonoso (línea discontinua) en condiciones galvanostáticas a diferentes intensidades de corriente

Figure 8 Examples of polarization curves for the electrode with (solid lines) and without carbon (dashed lines) attained under galvanostatic condition at different current

La primera parte de la curva de polarización está asociada con el mecanismo de oxidación directa, mientras que la segunda parte corresponde con la oxidación indirecta, que ocurre una vez que se han agotado la mayor parte de sitios reactivos que forman grupos tipo CO. Esto permite la reacomodación de más iones en la doble capa eléctrica y por consiguiente el potencial se mueve lentamente hacia una región donde empieza la formación de especies oxidantes (mecanismo de oxidación indirecta). Si se aplica una corriente mayor, el potencial se mueve rápidamente hacia la formación de oxígeno y/o cloro, haciendo que haya una mayor participación del mecanismo de oxidación indirecta en el proceso de oxidación. Como resultado, la electrooxidación del material carbonoso se debe a una combinación de una polarización directa por la corriente positiva aplicada y las especies oxidantes electrogeneradas. En medio libre de cloro, la reacción de desprendimiento de oxígeno por la oxidación del agua produce especies oxidadas intermedias como radicales hidroxilo. En el caso de electrolitos clorados, la reacción de desprendimiento de cloro forma especies altamente oxidantes, como cloro, ácido hipocloroso e iones hipoclorito, que participan en el proceso de electrooxidación [36]. De esta manera, la selectividad a la formación de SOGs se puede lograr ajustando el tiempo, la corriente o potencial y el electrolito usado durante el tratamiento.

CONCLUSIONES

La modificación de la química superficial de materiales carbonosos ha sido ampliamente estudiada y existen diversas técnicas para la funcionalización covalente y no covalente mediante procedimientos químicos y electroquímicos. El uso de técnicas electroquímicas se presenta como una forma simple que permite una funcionalización selectiva de la superficie del material carbonoso. De acuerdo con los parámetros empleados, esto es, electrolito, electrodo, potencial, intensidad de corriente y tiempo, es posible introducir selectivamente grupos funcionales en cantidades precisas. El conocimiento de la reactividad de la superficie de los materiales carbonosos es necesaria para la implementación de dichas técnicas satisfactoriamente. El anclaje de diversos grupos funcionales hace que los materiales funcionalizados puedan ser empleados para diversas aplicaciones catalíticas y de almacenamiento de energía.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen financiación recibida MINECO y FEDER (CTQ2015-66080-R MINECO/FEDER y JCI-2012-12664). Se agradece también la ayuda de la Generalitat Valenciana (PROMETEO/2013/038, PROMETEOII/2014/010 y GRISOLIA/2013/005)

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Abrahamson J. The surface energies of graphite. *Carbon*. 1973;11(4):337–62
- [2] Walker P.L, Taylor RL, Ranish JM. An update on the carbon-oxygen reaction. *Carbon*. 1991;29(3):411–21
- [3] Radovic LR. Active Sites in Graphene and the Mechanism of CO₂ Formation in Carbon Oxidation. *J Am Chem Soc*. 2009;131(47):17166–75
- [4] Radovic LR, Silva IF, Ume JI, Menéndez JA, Leon y Leon CA, Scaroni AW. An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon*. 1997;35(9):1339–48
- [5] Hirsch A. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Angew Chemie Int Ed*. 2002;41(11):1853–9
- [6] Simmons TJ, Bult J, Hashim DP, Linhardt RJ, Ajayan PM. Noncovalent Functionalization as an Alternative to Oxidative Acid Treatment of Single Wall Carbon Nanotubes with Applications for Polymer Composites. *ACS Nano*. 2009;3(4):865–70
- [7] Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos AB, Chandra V, Kim N, Kemp KC, et al. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chem Rev*. 2012;112(11):6156–214
- [8] Kuila T, Bose S, Mishra AK, Khanra P, Kim NH, Lee JH. Chemical functionalization of graphene and its applications. *Prog Mater Sci*. 2012;57(7):1061–105
- [9] Godino-Salido ML, López-Garzón R, Gutiérrez-Valero MD, Arranz-Mascarós P, Melguizo-Guijarro M, López de la Torre MD, et al. Effect of the surface chemical groups of activated carbons on their surface adsorptivity to aromatic adsorbates based on π - π interactions. *Mater Chem Phys*. 2014;143(3):1489–99
- [10] Hirsch A, Englert JM, Hauke F. Wet chemical functionalization of graphene. *Acc Chem Res*. 2013;46(1):87–96
- [11] Shen W, Fan W. Nitrogen-containing porous carbons: synthesis and application. *J Mater Chem A*. 2013;1(4):999–1013
- [12] Kiciński W, Szala M, Bystrzejewski M. Sulfur-doped porous carbons: Synthesis and applications. *Carbon*. 2014;68:1–32
- [13] Ayala P, Arenal R, Rummeli M, Rubio A, Pichler T. The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications. *Carbon*. 2010;48(3):575–86
- [14] Boehm H-P. Chemical Identification of Surface Groups. *Adv Catal*. 1966;16:179–274
- [15] Boehm H-P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. 1994;32(5):759–69
- [16] Donnet JB. The chemical reactivity of carbons. *Carbon*. 1968;6(2):161–76
- [17] Radovic LR. Surface Chemical and Electrochemical Properties of Carbons. In: Beguin F, Frackowiak E, editors. *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*. Taylor & Francis (CRC Press); 2010. p. 163–219
- [18] Bandoz TJ, Ania CO. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. In: *Interface Science and Technology*. Elsevier; 2006. p. 159–229 (*Interface Science and Technology*; vol. 7).
- [19] Román-Martínez MCC, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A, de Lecea CS-M. TPD and TPR characterization of carbonaceous supports and Pt/C catalysts. *Carbon*. 1993;31(6):895–902
- [20] Raymundo-Piñero E, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A, Find J, Wild U, Schlögl R. Structural characterization of N-containing activated carbon fibers prepared from a low softening point petroleum pitch and a melamine resin. *Carbon*. 2002;40(4):597–608
- [21] Mostazo-López MJ, Ruiz-Rosas R, Morallón E, Cazorla-Amorós D. Generation of nitrogen functionalities on activated carbons by amidation reactions and Hofmann rearrangement: Chemical and electrochemical characterization. *Carbon*. 2015;91:252–65
- [22] Mostazo-López MJ, Ruiz-Rosas R, Morallón E, Cazorla-Amorós D. Nitrogen doped superporous carbon prepared by a mild method. Enhancement of supercapacitor performance. *Int J Hydrogen Energy*. 2016;41(43):19691–701
- [23] Bandoz TJ. Surface Chemistry of Carbon Materials. In: Serp P, Figueiredo JL, editors. *Carbon Materials for Catalysis*. John Wiley & Sons, Inc.; 2008. p. 45–92
- [24] Berenguer R, Ruiz-Rosas R, Gallardo A, Cazorla-Amorós D, Morallón E, Nishihara H, et al. Enhanced electro-oxidation resistance of carbon electrodes induced by phosphorus surface groups. *Carbon*. 2015;95:681–9
- [25] McKee DW, Spiro CL, Lamby EJ. The inhibition of graphite oxidation by phosphorus additives. *Carbon*. 1984;22(3):285–90
- [26] Jagtoyen M, Derbyshire F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. *Carbon*. 1998;36:1085–97

- [27] Wu X, Radovic LR. Inhibition of catalytic oxidation of carbon/carbon composites by phosphorus. *Carbon*. 2006;44(1):141–51
- [28] Panchakarla LS, Subrahmanyam KS, Saha SK, Govindaraj A, Krishnamurthy HR, Waghmare U V., et al. Synthesis, Structure, and Properties of Boron- and Nitrogen-Doped Graphene. *Adv Mater*. 2009;21(46):4726–30
- [29] Berenguer R, Marco-Lozar JP, Quijada C, Cazorla-Amorós D, Morallón E. A comparison between oxidation of activated carbon by electrochemical and chemical treatments. *Carbon*. 2012;50(3):1123–34
- [30] Bleda-Martínez MJ, Morallón E, Cazorla-Amorós D. Polyaniline/porous carbon electrodes by chemical polymerisation: Effect of carbon surface chemistry. *Electrochim Acta*. 2007;52(15):4962–8
- [31] Salinas-Torres D, Sieben JM, Lozano-Castelló D, Cazorla-Amorós D, Morallón E. Asymmetric hybrid capacitors based on activated carbon and activated carbon fibre–PANI electrodes. *Electrochim Acta*. 2013;89:326–33
- [32] Salinas-Torres D, Sieben JM, Lozano-Castello D, Morallón E, Burghammer M, Riekel C, et al. Characterization of activated carbon fiber/polyaniline materials by position-resolved microbeam small-angle X-ray scattering. *Carbon*. 2012;50(3):1051–6
- [33] González-Gaitán C, Ruiz-Rosas R, Nishihara H, Kyotani T, Morallón E, Cazorla-Amorós D. Successful functionalization of superporous zeolite templated carbon using aminobenzene acids and electrochemical methods. *Carbon*. 2016;99:157–66
- [34] Bélanger D, Pinson J. Electrografting: a powerful method for surface modification. *Chem Soc Rev*. 2011;40(7):3995–4048
- [35] Baranton S, Bélanger D. Electrochemical derivatization of carbon surface by reduction of in situ generated diazonium cations. *J Phys Chem B*. 2005;109(51):24401–10
- [36] Berenguer R, Nishihara H, Itoi H, Ishii T, Morallón E, Cazorla-Amorós D, et al. Electrochemical generation of oxygen-containing groups in an ordered microporous zeolite-templated carbon. *Carbon*. 2013;54:94–104